

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-168752

(43)Date of publication of application : 02.07.1996

(51)Int.Cl.

B09C 1/06
B01D 53/86
B01J 23/42
B01J 23/44
B01J 23/46
B01J 23/755
B09B 3/00
B09C 1/02
B09C 1/08

(21)Application number : 06-332839

(71)Applicant : EBARA CORP

(22)Date of filing : 15.12.1994

(72)Inventor : UKISU YUUJI

MIYAMURA AKIRA

UCHIDA TAKAHARU

(54) TREATMENT OF AROMATIC HALOGEN COMPOUND CONTAINED IN SOIL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a treating method of safely and surely decomposing and removing aromatic halogen compounds contained in soil with simple equipment by using only chemicals harmless to the human body.

CONSTITUTION: Soil contaminated with aromatic halogen compounds, as it is, or after hydrogencarbonate of alkali metal and water are added to and mixed with it, is heated to 250-400° C. Gas contg. volatilizing aromatic halogen compounds is brought into contact with a catalyst in the presence of gaseous hydrogen at 200-400° C to treat aromatic halogen compounds contained in soil. The catalyst is selected from Pt, Pd, Ru, Rh and Ni or oxides thereof.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-168752

(43) 公開日 平成8年(1996)7月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 9 C 1/06				
B 0 1 D 53/86	Z A B			
B 0 1 J 23/42	Z A B A			
			B 0 9 B 3/ 00	3 0 3 P
			B 0 1 D 53/ 36	Z A B G
審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平6-332839	(71) 出願人	000000239 株式会社荏原製作所 東京都大田区羽田旭町11番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)12月15日	(72) 発明者	浮須 祐二 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株 式会社荏原総合研究所内
		(72) 発明者	宮村 彰 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株 式会社荏原総合研究所内
		(72) 発明者	内田 隆治 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株 式会社荏原総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 吉嶺 桂 (外1名)

(54) 【発明の名称】 土壌に含まれる芳香族ハロゲン化合物の処理方法

(57) 【要約】

【目的】 人体に無害な薬品のみを用いて、簡単な装置で安全・確実に土壌に含まれる芳香族ハロゲン化合物を分解・除去できる処理方法を提供する。

【構成】 芳香族ハロゲン化合物で汚染された土壌を、そのまま、又は、アルカリ金属の炭酸水素塩と水とを添加して混合したのち、該土壌を250℃～400℃に加熱し、揮発してくる芳香族ハロゲン化合物を含有する気体を、水素ガスの存在下、200℃～400℃で触媒と接触させることによる土壌に含まれる芳香族ハロゲン化合物の処理方法であり、前記触媒はPt、Pd、Ru、Rh、Ni 又はそれらの酸化物から選ばれる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ハロゲン化合物で汚染された土壌を、250～400℃に加熱し、揮発してくる芳香族ハロゲン化合物を含有する気体を、水素ガスの存在下、200～400℃で触媒と接触させることを特徴とする土壌に含まれる芳香族ハロゲン化合物の処理方法。

【請求項2】 芳香族ハロゲン化合物で汚染された土壌に、アルカリ金属の炭酸水素塩と水とを添加して混合したのち、該土壌を250～400℃に加熱し、揮発してくる芳香族ハロゲン化合物を含有する気体を、水素ガスの存在下、200～400℃で触媒と接触させることを特徴とする土壌に含まれる芳香族ハロゲン化合物の処理方法。

【請求項3】 前記アルカリ金属の炭酸水素塩が、炭酸水素ナトリウム又は炭酸水素カリウムであることを特徴とする請求項2記載の土壌に含まれる芳香族ハロゲン化合物の処理方法。

【請求項4】 前記触媒が、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、ニッケル又はそれらの酸化物のうちから選ばれた少なくとも1種を、金属酸化物担体に担持したものであることを特徴とする請求項1、2又は3記載の土壌に含まれる芳香族ハロゲン化合物の処理方法。

【請求項5】 前記水素ガスは、接触気体中に濃度が1%（容量）以上存在することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の土壌に含まれる芳香族ハロゲン化合物の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、芳香族ハロゲン化合物の処理方法に係わり、特にポリ塩化ビフェニル（PCB）等の芳香族ハロゲン化合物で汚染された土壌を、無害化処理する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、PCB等の有害な有機ハロゲン化合物を含む廃油の流出あるいは廃棄による土壌汚染が、工場跡地等で認められている。これらをそのまま放置すれば、土地の有効利用を妨げるばかりでなく、雨水、浸透水が有害物の溶出を引き起こし、地下水汚染を誘発する危険性がある。従来、PCB等で汚染された土壌の処理方法として、熱分解処理、抽出処理、固化・安定化処理、化学的脱塩素処理、微生物による生物処理等が提案されている。熱分解処理は、高温（800℃以上）で土壌を加熱するため、土質が変化するという問題がある。抽出処理では、PCB等を含む抽出液は熱分解あるいは化学処理の後処理を必要とするためプロセスが複雑になり、また生物処理は分解が完了するまでに長時間を要するという問題がある。固化・安定化処理は、有害物をセメント固化剤等を用いて封じ込めるだけであり、永久的に有害物が環境に漏れださないという保証はない。

【0003】 これらに対し、化学的脱塩素処理法は、短時

間でしかも比較的低温でPCBを分解するという特徴をもっている。主な化学処理方法としては、アルカリ触媒を用いる方法（KGME法）、ポリエチレングリコールを用いる方法（KPEG法）、アルカリ試薬とパラフィン系油等の水素供与体と炭素系触媒を土壌に添加、混合し、加熱処理する方法（BCD法）が提案されている。これらの従来の化学処理法の内KGME法、KPEG法では、高価な薬品を土壌に添加するため、ランニングコストが上昇するばかりでなく、処理後土壌に未反応の薬品あるいは副生成物が残存するため、これらが新たな環境汚染を起こす危険性がある。また、BCD法では安価で無害な薬品を使用するものの水素供与体（ドナーオイル）が土壌中に残留する問題がある。そのため、添加した薬品を効率よく土壌から回収するプロセスが必要であり、装置が複雑、大型化する問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術に鑑み、人体に無害な薬品のみを用いて、簡単な装置で安全、確実に土壌に含まれる芳香族ハロゲン化合物を分解、除去する処理方法を提供することを課題とする。

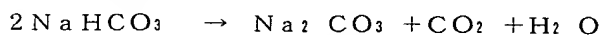
【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明では芳香族ハロゲン化合物で汚染された土壌を、そのまま250～400℃に加熱するか、又は該土壌にアルカリ金属の炭酸水素塩と水とを添加して混合したのち、該土壌を250～400℃に加熱して、揮発してくる芳香族ハロゲン化合物を含有する気体を、200～400℃で水素の存在下に触媒と接触させて、芳香族ハロゲン化合物を分解除去することによる芳香族ハロゲン化合物の処理方法としたものである。前記処理方法において、触媒としては、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、ニッケル又はそれらの酸化物のうちから選ばれた少なくとも1種を、金属酸化物、例えばアルミナ、シリカゲル、シリカーアルミナ等の担体に担持させたものが使用できる。金属の担持量は特に制限はないが、0.1～10重量%（wt%）であることが好ましい。

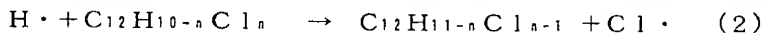
【0006】 前記触媒の存在下での分解は、接触気体中に水素が1%（容量）以上ある条件で行うことが望ましい。通常、触媒層の手前から水素ガスを窒素ガスで希釈して供給するが、土壌中に元来含まれる有機物の250～400℃における熱分解により発生する水素ガスを利用することもできる。さらには、土壌にあらかじめ、例えば、腐食土又は堆肥などの有機物を含有する物質、でんぷん又はしょ糖などの有機物を添加して、これら添加物の熱分解によって発生する水素ガスを利用することもできる。これらの熱分解で生成する水素ガスによって、水素ガス濃度が1%を上回る場合には、触媒層の上流から水素ガスを供給する必要はない。これらの水素ガスは従来のオイル状水素供与体（パラフィン系油）のように

土壤中に残留して土壤を汚染することがない。

【0007】次に本発明を詳細に説明する。芳香族ハロゲン化合物を含む土壤を芳香族ハロゲン化合物の沸点以上に加熱すると、土壤中の水分と芳香族ハロゲン化合物が揮発する。アルカリ金属の炭酸水素塩には、土壤中の芳香族ハロゲン化合物の脱着を促進させる効果があり、土壤中にあらかじめアルカリ金属の炭酸水素塩を添加して加熱すると、添加しない場合に比べて、同じ処理温度で処理後土壤中の濃度を15分の1以下にすることができる。これは、土壤中で芳香族ハロゲン化合物の脱ハロゲン化が起こり、より低沸点の芳香族ハロゲン化合物に変化したためと考えられる。脱ハロゲン化率及び量は、土壤の性質（有機物含量、pH等）及びアルカリ金属炭酸水素塩の添加量に依存する。土壤中の有機物含量は5wt%以上、アルカリ金属炭酸水素塩の添加量は3～6wt%が好適である。使用するアルカリ金属の炭酸水素塩としては、炭酸水素ナトリウムと炭酸水素カリウムが好ましいが、より安価で大量に入手できる炭酸水素ナトリウムがより好ましい。処理後の土壤には、下式のように炭酸水素ナトリウムの熱分解によって生成した炭酸ナトリウムが残存する。



【0008】本発明では、芳香族ハロゲン化合物を含有する土壤を加熱する加熱器の上部に、金属酸化物に貴金属等を担持した触媒を充填した触媒層を設けることによ*



この脱塩素化反応は逐次的に進行し、PCBは低塩素化物を経て、ビフェニルまで完全に脱塩素化、無害化される。Clラジカルは、Hラジカル又はClラジカルと結合して、HCl又はCl₂が生成する。

【0010】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

図1に本発明の芳香族ハロゲン化合物の処理方法に用いた実験装置の概略構成図を示す。図1において、1は土壤を入れた加熱反応器で、マントルヒーター2で所定温度まで加熱される。3は触媒充填層で、ヒーター4で加熱でき、6、7は1、3内の温度を検出するための熱電対であり、5は水素導入口であり、9はリボンヒーターである。また、8は凝縮器で水12により冷却され、凝縮物は凝縮液受け10に入れ、非凝縮物は活性炭トラップ11を通り排気される。

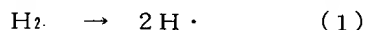
【0011】次に、図1に示すガラス製実験装置を用いて、PCB（KC-400）を3500mg/kgの濃度で含有する土壤の処理実験を、以下の処理条件で行った。

土壤重量 : 70g (乾)
炭酸水素ナトリウム添加量 : 4.2g
水添加量 : 30cm³

*り、土壤から揮発してくるガス状の芳香族ハロゲン化合物を還元的に分解する。触媒の形状には、特に制限はないが、触媒とガスを適度に接触させるため、触媒は球状あるいはペレット状に造粒するか、ハニカム状にすることが望ましい。触媒層は200～400℃に加熱され、土壤から揮発したガス状の芳香族ハロゲン化合物は、触媒層を通過する間に水素と反応して無害化される。主な生成物は、PCBの場合には、ビフェニル、塩化水素及び塩素ガスである。反応ガス中に酸素が共存すると、水素は水を生成する反応に消費され、脱ハロゲン化の効率が低下するため、窒素等の不活性ガスで置換するなどして、共存酸素はできるだけ低濃度にするのが望ましい。

【0009】

【作用】以下に、芳香族ハロゲン化合物としてPCBを例に本発明における作用を説明する。土壤に含まれるPCBは、PCBの沸点近傍に加熱すると、熱脱着して気相に放出され、添加された水素ガスとともに触媒層に供給される。本処理法において、触媒として作用する白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、ニッケル等の触媒活性種には、H₂ガスを解離させる作用があり、触媒上でH₂ガスからHラジカル（H \cdot ）が生成する。



触媒上に生成したHラジカルは、PCB中のCl原子と置換反応を起こし、脱塩素化が進行する。

触媒重量 : 10g
触媒層温度 : 310℃
土壤加熱温度 : 380℃
加熱時間 : 1h
水素濃度 : 5% (窒素希釈)

空間速度 (SV) : 500h⁻¹

触媒層 (内径20mm、長さ40mm) には、Ptをγ-アルミナに0.5wt%担持したペレット状触媒 (径3mm、長さ3mm) を充填した。処理後土壤からは添加したPCBの99.99%が除去され、凝縮液中にPCBは検出されなかった。

【0012】実施例2

図1に示すガラス製実験装置を用いて、PCB（KC-300）を2500mg/kgの濃度で含有する土壤の処理実験を、以下の処理条件で行った。

土壤重量 : 70g (乾)
水添加量 : 30cm³
触媒重量 : 10g
触媒層温度 : 320℃
土壤加熱温度 : 335℃
加熱時間 : 1h
水素濃度 : 5% (窒素希釈)

5

空間速度 (SV) : 500 h⁻¹
 触媒層 (内径20mm、長さ40mm) には、Pdをγ-アルミナに0.5wt%担持したペレット状触媒 (径3mm、長さ3mm) を充填した。処理後土壌からは添加したPCBの99.8%が除去され、凝縮液中にPCBは検出されなかった。

【0013】実施例3

図1に示すガラス製実験装置を用いて、PCB (KC-300) を2500mg/kgの濃度で含有する土壌の処理実験を、以下の処理条件で行った。

土壌重量 : 70g (乾)
 炭酸水素ナトリウム添加量 : 4.2g
 水添加量 : 30cm³
 触媒重量 : 10g
 触媒層温度 : 320℃
 土壌加熱温度 : 335℃
 加熱時間 : 1h
 水素濃度 : 5% (窒素希釈)

空間速度 (SV) : 500 h⁻¹
 触媒層 (内径20mm、長さ40mm) には、Pdをγ-アルミナに0.5wt%担持したペレット状触媒 (径3mm、長さ3mm) を充填した。処理後土壌からは添加したPCBの99.99%が除去され、凝縮液中にPCBは検出されなかった。

【0014】実施例4

図1に示すガラス製実験装置を用いて、PCB (KC-300) を2500mg/kgの濃度で含有する土壌の処理実験を、以下の処理条件で行った。

土壌重量 : 70g (乾)
 炭酸水素カリウム添加量 : 4.2g
 水添加量 : 30cm³
 触媒重量 : 10g
 触媒層温度 : 320℃
 土壌加熱温度 : 335℃
 加熱時間 : 1h
 水素濃度 : 5% (窒素希釈)

空間速度 (SV) : 500 h⁻¹
 触媒層 (内径20mm、長さ40mm) には、Pdをγ-アルミナに0.5wt%担持したペレット状触媒 (径3mm、長さ3mm) を充填した。処理後土壌からは添加したPCBの99.99%が除去され、凝縮液中にPCBは検出されなかった。

【0015】実施例5

図1に示すガラス製実験装置を用いて、PCB (KC-

6

300) を2500mg/kgの濃度で含有する土壌の処理実験を、以下の処理条件で行った。

土壌重量 : 70g (乾)
 ショ糖添加量 : 10g
 炭酸水素ナトリウム添加量 : 4.2g
 水添加量 : 30cm³
 触媒重量 : 10g
 触媒層温度 : 310℃
 土壌加熱温度 : 350℃

10 加熱時間 : 1h

触媒層 (内径20mm、長さ40mm) には、Ptをγ-アルミナに0.5wt%担持したペレット状触媒 (径3mm、長さ3mm) を充填した。処理後土壌からは添加したPCBの99.99%が除去され、凝縮液中にPCBは検出されなかった。

【0016】

【発明の効果】従来の化学処理技術では、PCB等の芳香族ハロゲン化合物で汚染された土壌の浄化ができて、土壌に高価な薬品を添加するため、ランニングコストが上昇するばかりでなく、処理後土壌に未反応の薬品や副生成物が残存する問題があった。これに対し、本発明では、無添加もしくは添加したとしても、安価な炭酸水素ナトリウムを使用するため、ランニングコストを低減することができ、また処理後土壌には、炭酸水素ナトリウムの熱分解によって生成する無害な炭酸ナトリウムが残存するだけであるため、処理後土壌を問題なく環境に戻すことができる。また、本発明では、土壌から揮発したPCB等の芳香族ハロゲン化合物は凝縮器の前に設けた触媒層で分解されて無害となり、凝縮水の後処理を必要としないため、装置のコンパクト化がはかれるとともに、処理コストを大幅に削減することができる。土壌に触媒を添加する従来例では、土壌に付着しているPCB等の芳香族ハロゲン化合物と触媒の接触効率が低く、処理後土壌中に触媒や反応生成物が残留するが、本発明のように、ガス状で触媒と反応させると、接触効率が高く、土壌中には触媒や反応生成物が残留しないという効果が得られる。

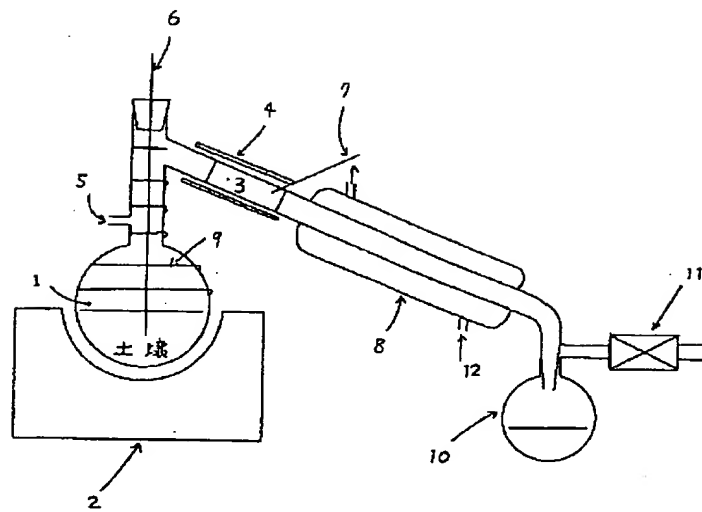
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の処理方法に用いた実験装置の概略構成図。

【符号の説明】

1 : 加熱反応器、2 : マントルヒーター、3 : 触媒、4 : ヒーター、5 : 水素導入口、6 : 熱電対、7 : 熱電対、8 : 凝縮器、9 : リボンヒーター、10 : 凝縮液受け、11 : 活性炭トラップ、12 : 水、

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B01J 23/44
 23/46
 23/755
 B09B 3/00
 B09C 1/02
 1/08

識別記号 庁内整理番号

ZAB A
 ZAB A
 ZAB

FI

技術表示箇所

B01J 23/74 321 A
 B09B 3/00 ZAB
 304 K